

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2010 ACS on STN

AN 122:190074 CA

OREF 122:34793a,34796a

ED Entered STN: 15 Apr 1995

TI Modified natural rubbers and their manufacture

IN Tanaka, Yasuyuki; Ichikawa, Naoya; Sakaki, Toshiaki; Hioki, Juichi;

Hayashi, Masaharu

PA Kao Corp, Japan; Sumitomo Rubber Industries Co., Ltd.

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

CC 39-3 (Synthetic Elastomers and Natural Rubber)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 06329702	A	19941129	JP 1993-121636	19930524
	JP 3294903	B2	20020624		
	US 6797783	B1	20040928	US 1997-941132	19970930 <--
PRAI	JP 1993-121636	A	19930524		
	US 1995-448990	B1	19950524		

CLASS

PATENT NO. CLASS PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES

JP 06329702	IPCI	C08C0019-00 [ICM,5]; C08C0019-06 [ICS,5]
	IPCR	C08C0019-00 [I,C*]; C08C0019-00 [I,A]; C08C0019-06 [I,A]; C08F0008-00 [I,C*]; C08F0008-00 [I,A]; C08F0008-08 [I,A]
US 6797783	IPCI	C08F0255-06 [ICM,7]; C08F0255-00 [ICM,7,C*]
	IPCR	C08C0019-00 [I,C*]; C08C0019-06 [I,A]; C08F0253-00 [I,C*]; C08F0253-00 [I,A]; C08L0051-00 [I,C*]; C08L0051-04 [I,A]
	NCL	525/315.000
	ECLA	C08C019/06; C08F253/00; C08L051/04+B

AB Natural rubbers having protein N content (A) of .ltoreq.10% are easily modified with epoxy compds. or unsatd. compds. A natural rubber, which was pre-treated with proteinase to reach an A of 0.008%, was grafted with Me methacrylate showing a graft efficiency of 66.2%, vs. 59.1% for a natural rubber with A of 0.16%.

ST graft polymn deprotein natural rubber; reactivity natural rubber protein content

IT Rubber, natural, properties

RL: PRP (Properties); RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(proteinase-treated natural rubbers with reactivity improvement)

IT Rubber, natural, preparation

RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)  
(Me methacrylate-grafted, high reactivity; manuf. from  
proteinase-treated natural rubbers)

IT Rubber, natural, preparation

RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)  
(epoxidized, manuf. from proteinase-treated natural rubbers)

IT 80-62-6DP, Methyl methacrylate, graft polymn. with proteinase-treated  
natural rubbers

RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)  
(high reactivity; manuf. from proteinase-treated natural rubbers)

IT 9001-92-7, Proteinase

RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)  
(high reactivity; proteinase-treated natural rubbers with reactivity  
improvement)

OSC.G 5 THERE ARE 5 CAPLUS RECORDS THAT CITE THIS RECORD (5 CITINGS)

UPOS.G Date last citing reference entered STN: 05 Jul 2010

OS.G CAPLUS 2010:778010; 2009:916424; 2009:494918; 2006:494114; 2004:470340

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 07:51:17 JST 08/14/2010

Dictionary: Last updated 08/13/2010 / Priority: 1. Chemistry

---

**CLAIM + DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1]Modified natural rubber, wherein it is the natural rubber by which property modification was carried out and protein in this natural rubber is 0.10 or less weight % in nitrogen content.

[Claim 2]Modified natural rubber, wherein it is the natural rubber by which property modification was carried out and protein in this natural rubber is 0.05 or less weight % in nitrogen content.

[Claim 3]Modified natural rubber, wherein it is the natural rubber by which property modification was carried out and protein in this natural rubber is 0.02 or less weight % in nitrogen content.

[Claim 4]Modified natural rubber which is the natural rubber by which property modification was carried out, and is characterized by removing protein in this natural rubber to a grade absorption of  $3280\text{ cm}^{-1}$  is not accepted to be in an infrared absorption spectrum.

[Claim 5]Graft copolymerization natural rubber to which it is the natural rubber which carried out the graft copolymerization of the organic compound which has an unsaturated bond, and protein in this natural rubber is characterized by being 0.10 or less weight % in nitrogen content.

[Claim 6]Graft copolymerization natural rubber, wherein it is the natural rubber by which epoxidation was carried out and protein in this natural rubber is 0.10 or less weight % in nitrogen content.

[Claim 7]A manufacturing method of modified natural rubber characterized by reforming this natural rubber after removing protein in natural rubber latex until it becomes 0.10 or less weight % in nitrogen content.

[Claim 8]A manufacturing method of graft copolymerization natural rubber carrying out the graft copolymerization of the organic compound which has an unsaturated bond to this natural rubber after removing protein in natural rubber latex until it becomes 0.10 or less weight % in nitrogen content.

[Claim 9]A manufacturing method of epoxidation natural rubber characterized by carrying out epoxidation of this natural rubber after removing protein in natural rubber latex until it becomes 0.10 or less weight % in nitrogen content.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to modified natural rubber using the deproteinized natural rubber which does not contain protein substantially, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, natural rubber is broadly used from industrial goods, such as a tire for cars, a belt, and adhesives, even to household articles, such as a glove. Natural rubber has the mechanical property outstanding as vulcanized rubber, and also has the crude rubber hardness (green strength) which was markedly alike and was excellent as compared with synthetic rubber. Therefore, natural rubber is excellent in kneading, sheeting, and the workability in various forming cycles. Since the gel strength at the time of coagulation is large also in latex, and coat shaping is easy, manufacture supply has been carried out as various products, such as a condom, surgical gloves, and various catheters.

[0003] However, natural rubber cannot compete with the synthetic rubber which has special character like nitrile rubber to excel in isobutylene-isoprene rubber which is excellent in gas permeability, or oil resistance. Therefore, with the characteristics held which were excellent in the mechanical property which natural rubber has, film forming ability, etc., in order to give other rubber property, property modification of natural rubber has been performed. As property modification, the graft copolymerization of the organic compound which has an unsaturated bond, epoxidation, etc. are known. Methyl methacrylate, styrene, acrylonitrile, etc. are used for the graft copolymerization of the organic compound which has an unsaturated bond as a monomer.

What carried out the graft copolymerization of the methyl methacrylate to especially natural rubber is marketed as "MG latex."

[0004] Although such property modification to natural rubber is generally performed by the latex state stable with the surface active agent triggered by cost, the ease of handling, etc., the inside of solid rubber and a rubber solution is also performed by the case. However, in usual natural rubber latex, about 5% of non-rubber compositions, such as protein, exist. About 3% of non-rubber composition exists also in commercial concentrated latex. Therefore, it becomes a cause by which these non-rubber compositions, especially protein check the property modification of natural rubber, and in the case of graft copolymerization, a graft rate and graft efficiency fall, and there is a problem that a high modification effect is not acquired in it, for example.

[0005] It was reported by the U.S. that a patient, on the other hand, causes dyspnea and anaphylaxis Mr. condition (a vascular edema, hives, collapse, cyanosis, etc.) recently owing to medical supplies which use natural rubber products, such as a mask for surgical gloves, various catheters, and anesthesia. When a woman with a previous illness of allergy uses the home latex gloves built with natural rubber, the case of the pain of a hand, hives, and the

vascular edema around an eye having appeared is also reported.

[0006]As the cause, it is surmised that it is the protein in natural rubber. Therefore, removing the amount of protein in natural rubber products is called for. Such a problem may be produced also not only in natural rubber products but in the modified rubber which reformed this. Natural rubber had a fault referred to as that a material attribute is not stabilized by the difference between an origin peculiar to a natural product, production time, etc. Since it is a non-rubber composition, by removing a non-rubber composition, the instability of vulcanization characteristics of being the cause is lost, it serves as synthetic rubber and raw material rubber where quality was stabilized similarly, and is useful for the improvement in precision of the machinery characteristics of modified natural rubber.

[0007]As natural rubber which deproteinized, the crepe H, the crepe G, crepe CD, etc. are actually marketed. general -- the protein content of natural rubber -- usually -- kale -- it has been expressed with 6.3 times the amount of the nitrogen content determined by the DARU method. According to the place which this invention persons investigated, the nitrogen content of fresh natural rubber latex (field latex) is about 0.3 weight % or more in commercial refining latex and crude rubber (smoked sheet rubber) about 0.5 to 0.8weight %. Although protein content is falling sharply, [ conventional deproteinized natural rubber ] Crepe CD with least protein content of deprotein could not raise efficiency of property modification, either rather than nitrogen content was about 0.11 weight % and was [ therefore ] perfect, and it was a material insufficient also as a measure against allergy.

[0008]The main purpose of this invention is efficient and is providing modified natural rubber by which property modification was carried out, and a manufacturing method for the same. Other purposes of this invention are to provide modified natural rubber which does not cause allergy, and a manufacturing method for the same.

[0009]

[Means for Solving the Problem and its Function]Modified natural rubber of this invention for attaining above-mentioned SUBJECT reforms natural rubber from which protein in natural rubber was removed to 0.10 or less weight % in nitrogen content. After a manufacturing method of modified natural rubber of this invention removes protein in natural rubber latex until it will be 0.10 or less weight % in nitrogen content, it reforms this natural rubber.

[0010]Thus, when nitrogen content uses natural rubber deproteinized to 0.10 or less weight %, it becomes possible to perform property modification of natural rubber efficiently, and a high modification effect is acquired. what carried out the graft copolymerization of the organic compound which has an unsaturated bond to natural rubber which carried out deprotein as mentioned above, and \*\* which performed epoxidation are contained in modified natural rubber of this invention.

[0011]As for natural rubber to reform, it is more preferred that the amount of protein is 0.05 or less weight % in nitrogen content, and especially its 0.02 or less weight % is preferred. Generally, as for natural rubber, it is known that molecular weight is a mixture of the amount component of polymers of 1 million-2,500,000 and a low molecular weight constituent of 100,000-200,000, respectively. It is guessed that the amount component of polymers is what a

low molecular weight constituent combined mutually and branched via an abnormal group (mainly peptide molecule) contained in natural rubber. A nitrogen content is 0.014% when molecular weight of low-molecular-weight rubber considered to have generated by an original biosynthesis is temporarily set to 100,000, and one molecule (atomic weight 14), i.e., a nitrogen atom, carries out [ a peptide molecule by which it is placed between intermolecular association ] 1 atomic union to one molecule of this low-molecular-weight rubber. It is thought that nitrogen equivalent to this quantity remains without being removed. Therefore, unescapable, since about 0.02% or less of nitrogen content remains, natural rubber from which nitrogen content was removed to 0.02% or less of level is judged that protein is removed nearly completely.

[0012]As for natural rubber by which deprotein was carried out nearly completely, in this invention, absorption of  $3280\text{ cm}^{-1}$  peculiar to polypeptide is not accepted in an infrared absorption spectrum. Therefore, in order to check more correctly that protein has been removed, adoption of analytical skills by an infrared absorption spectrum is desirable. As natural rubber in this invention by which deprotein was carried out, deproteinized natural rubber (Tokuganhei4-208754 and 4-208755) which these people proposed previously is raised. Such deproteinized natural rubber can be manufactured by a method of washing repeatedly with surface active agents, such as a method which adds a proteolytic enzyme or bacteria to latex and into which it is made to disassemble protein, or soap. What was manufactured by a method (Tokuganhei4-208756 - 4-208758) of processing simultaneous or one by one with a proteolytic enzyme and a surface active agent which these people proposed previously especially is used more suitably.

[0013]Both commercial ammoniation latex and field latex can be used for latex used as a starting material for obtaining deproteinized natural rubber. Although it may not be limited but a thing of bacteria origin and any of thing yeast origin of mold origin may be sufficient especially as said proteolytic enzyme, in these, it is preferred to use protease of bacteria origin.

[0014]As a surface active agent, an anionic surface active agent and/or a nonionic surfactant are usable, for example. There are surface active agents, such as a carboxylic acid system, a sulfonic acid system, a sulfate system, and a phosphoric ester system, in an anionic surfactant, for example. As a nonionic surfactant, a polyoxyalkylene ether system, a polyoxyalkylene ester system, a polyhydric alcohol fatty-acid-ester system, a sugar fatty-acid-ester system, an alkyl poly glycoside system, etc. are used suitably, for example.

[0015]In order to make protein in natural rubber latex disassemble with a proteolytic enzyme, it is good to add a proteolytic enzyme at about 10 to 0.001weight % of a rate to field latex or ammoniation latex. Although not limited especially as processing time by an enzyme, it is preferred to process about one week from several minutes. Latex may be agitated and standing may be sufficient as it. Temperature control may be performed if needed and there are  $5^{\circ}\text{C}$  -  $90^{\circ}\text{C}$  ( $20^{\circ}\text{C}$  -  $60^{\circ}\text{C}$ ) preferably as a suitable temperature. If treatment temperature exceeds  $90^{\circ}\text{C}$ , at less than  $5^{\circ}\text{C}$ , a reaction of an enzyme will become difficult for deactivation of an enzyme to advance early.

[0016]A method of adding and centrifuging a surface active agent as a cleaning method of a

latex particle by a surface active agent to latex which completed enzyme treatment, for example can adopt suitably. In that case, it is appropriate for a surface active agent to add in 0.001 to 10 weight % of the range to latex. It can replace with centrifugal separation and a cleaning method which is made to condense a latex particle and is separated can also be adopted. Centrifugal separation does not have 1 time and what is necessary is just to perform it several times. When washing natural rubber, it can also use combining synthetic rubber or synthetic rubber latex.

[0017]A graft copolymer to which the graft copolymerization of the organic compound which has an unsaturated bond among modified natural rubbers in this invention was carried out adds an organic compound which has an unsaturated bond to latex of deproteinized natural rubber, and is obtained by adding a suitable polymerization initiator and making it react. As an organic compound which has an unsaturated bond, for example Methacrylic acid, acrylic acid, A monomer in which graft copolymerization, such as methacrylic acid and acrylic acid, such as methyl methacrylate, methyl acrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate, or a derivative of those, AKURIRONITORORU, vinyl acetate, styrene, acrylamide, and vinyl pyrrolidone, is possible is raised. After emulsifying an organic compound which adds an emulsifier into latex beforehand or has an unsaturated bond on the occasion of addition to latex of an organic compound which has an unsaturated bond, it adds to latex. Especially as an emulsifier, although not limited, a surface active agent of a Nonion system is used suitably.

[0018]The amount of addition of an organic compound which has an unsaturated bond is usually ten to 50 weight section preferably five to 100 weight section to deproteinized-natural-rubber 100 weight section. When conversely less [ when the amount of addition of a vinyl monomer exceeds this range, generation of a homopolymer increases and graft efficiency falls, and ] than this range, the amount of grafts of an organic compound which has an unsaturated bond decreases, a modification effect becomes small, and neither is preferred.

[0019]As a polymerization initiator, for example Benzoyl peroxide, hydrogen peroxide, cumene hydroperoxide, It is desirable when peroxide, such as tert-butyl hydroperoxide, di-tert-butyl peroxide, 2,2-azobisisobutyronitrile, and potassium persulfate, being raised, and using especially a polymerization initiator of a redox system reduces polymerization temperature. In a polymerization initiator of this redox system, tetraethylenepentamine, mercaptans, acid sodium sulfite, a reducing metal ion, ascorbic acid, etc. are raised as a reducing agent combined with peroxide, for example. As a desirable example of combination in a polymerization initiator of a redox system, there are tert-butyl hydroperoxide, tetraethylenepentamine and hydrogen peroxide,  $\text{Fe}^{2+}$  salt and  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaHSO}_3$ , etc.

[0020]as opposed to 100 mol of organic compounds in which the amount of addition of a polymerization initiator has an unsaturated bond -- 0.3-10-mol % -- it is 0.5-1-mol % preferably. A graft copolymer is obtained by teaching these components to a reaction vessel and making a reaction perform at 30-80 °C for 2 to 10 hours. A thing of a latex state may be sufficient as natural rubber to be used and by which deprotein was carried out, and it may be a rubber solution and solid rubber.

[0021][ a graft copolymer of deproteinized natural rubber obtained in this way ] A high graft rate

( ) [ a rate of weight of a monomer to weight of principal chain polymer which carried out graft polymerization ] [ say and ] Usually, since it has about 15 to 25%, and graft efficiency (a rate of weight of a monomer to total polymerization weight of a monomer which carried out graft polymerization is said, and it is usually about 40 to 60%), it excels in characteristics, such as an adhesive property, with hardness maintained, therefore can be used conveniently for uses, such as adhesion material.

[0022]Epoxidation of deproteinized natural rubber in this invention is performed using organic peroxy acid. as organic peroxy acid -- perbenzoic acid, peracetic acid, performic acid, fault phthalic acid, fault propionic acid, trifluoro peracetic acid, and a fault -- butanoic acid -- \*\*\*\*\*. Although these organic peroxy acid may be directly added to latex, it is preferred to make it organic peroxy acid which added two ingredients which form organic peroxy acid to latex, and generated them make it react to natural rubber in latex. For example, what is necessary is just to add formic acid and hydrogen peroxide one by one, when making performic acid generate. What is necessary is to add glacial acetic acid and hydrogen peroxide one by one in the case of peracetic acid, and just to make them react to it.

[0023]The amount of addition of organic peroxy acid is usually 20 to 70 weight section preferably ten to 100 weight section to deproteinized-natural-rubber 100 weight section. Also when adding two ingredients which generate organic peroxy acid, as organic peroxy acid to generate is within the limits of this, the amount of addition is adjusted. When the amount of addition of organic peroxy acid exceeds said range, a fall of physical properties becomes large by a side reaction etc., when conversely less than said range, a modification effect becomes small, and neither is preferred.

[0024]It is preferred to precede to add these organic peroxy acid or its reaction component to latex, to add emulsifiers, such as the Nonion system, to latex, and to keep pH of latex at about 5-7 which is neutral vicinity, and to stabilize it. An epoxidation reaction is usually performed by making it react at temperature of 30-60 \*\* for 3 to 10 hours.

[0025]Like said graft-izing, a thing of a latex state may be sufficient as deproteinized natural rubber to be used, and it can also be performed by a rubber solution or solid rubber. [ an epoxidation thing of deproteinized natural rubber obtained in this way ] Since it has a high epoxidation rate (a rate of change to an epoxy group of an unsaturated bond is said, and it is usually about 50 to 70%), it excels in characteristics, such as oil resistance and gas-proof permeability, with hardness maintained, therefore can be used conveniently for a use of a hose, an inner liner of a tire, etc.

[0026]

[Working example]Hereafter, a reference example and an embodiment are given and modified natural rubber of this invention is explained.

as reference example 1 proteolytic enzyme -- the alcalase 2.0M of Novo Nordisk Bio-industry, and natural rubber latex -- solid rubber of SOKUTEKKU (Malaysia) -- 60.2% per part of thing was used.

[0027]15 ml of natural rubber latex was diluted with 200 ml of distilled water, and it stabilized with 0.12% of naphthenic acid soda. Sodium dihydrogenphosphate was added and pH was



prepared to 9.2. The alcalase 2.0M was added to said dilution natural rubber latex, after making 10 ml of distilled water distribute 0.78 g. After readjusting pH to 9.2, it maintained at 37 \*\* for 24 hours. The "emulgen 810" (KAO CORPORATION trade name) which is the Nonion system surface active agent was added by 1% of concentration to latex which completed enzyme treatment, and it centrifuged for 30 minutes at 11,000 rpm. 200 ml of distilled water containing 1% of "emulgen 810" (above) was re-distributed, and a produced creamy cut was centrifuged again. After repeating this work 3 times, the specified quantity of dispersion liquid of cream was distributed to distilled water, and deprotein rubber latex was obtained.

[0028]Cast deprotein rubber latex on the glass plate, it was made to dry at a room temperature, and the obtained film was dried at the bottom room temperature of a reduced pressure. The nitrogen content of the obtained film was analyzed by the RRIM examining method (Rubber Research Institute of Malaysia(1973).'SMR Bulletin No.7'). On the KBr disk, the infrared absorption spectrum fabricated the film and measured absorbance with the JASCO 5300 Fourier-transform infrared spectrometer.

[0029]As a result, the nitrogen content of the obtained solid rubber was 0.008% or less, and although absorption of short chain peptide of  $3320\text{ cm}^{-1}$  or an amino acid existed, absorption of polymer polypeptide of  $3280\text{ cm}^{-1}$  was not able to be detected.

Commercial high ammonia type latex of Guthrie (Malaysia) was used for reference example 2 natural rubber latex. It was 62.0% by solid rubber.

[0030]The above-mentioned natural rubber latex was diluted with 0.12% of naphthenic acid soda water solution so that the amount of solid rubber might become 10weight %. Added sodium dihydrogenphosphate, and pH was prepared to 9.2, and also the alcalase 2.0M was added at a 0.87-g rate to a part for the rubber 10g. After re-preparing pH to 9.2, it maintained at 37 \*\* for 24 hours.

[0031]The 1% aqueous solution of the "emulgen 810" (above) which is the Nonion system surface active agent was added to the latex which completed enzyme treatment, rubber part concentration was adjusted to 8%, and it centrifuged for 30 minutes at 11,000 rpm. The produced creamy cut was distributed in the 1% aqueous solution of "the emulgen 810" (above), and after adjusting so that rubber part concentration might be about 8%, it centrifuged again. Once repeating centrifugation operation furthermore, the obtained cream was distributed to distilled water and deprotein rubber latex of 60% of the solid rubber part was prepared.

[0032]The nitrogen volume of the crude rubber obtained from this latex was 0.05%, and although absorption of  $3320\text{ cm}^{-1}$  existed in that infrared absorption spectrum, absorption of  $3280\text{ cm}^{-1}$  was not accepted.

The 1% aqueous solution of the "emulgen 810" (above) which is the Nonion system surface active agent was added to the latex which completed enzyme treatment like the reference example 3 reference example 2, rubber concentration was adjusted to 8%, and it centrifuged for 30 minutes at 11000 rpm. The obtained cream was distributed to distilled water and deprotein rubber latex of 60% of the solid rubber part was prepared.

[0033]The nitrogen volume of the crude rubber obtained from this latex was 0.1%, and although absorption of  $3320\text{ cm}^{-1}$  existed in that infrared absorption spectrum, absorption of  $3280\text{ cm}^{-1}$  was not accepted.

Embodiment 1 (manufacture of natural rubber which carried out graft copolymerization)  
 Supplying 300 g of latex (60% of solid content) of the deproteinized natural rubber obtained by the reference example 1 to 4 mouth flask provided with the stirring rod, the tap funnel, the nitrogen introducing pipe, and the capacitor, and agitating slowly under a nitrogen atmosphere. 0.92 g of the Nonion system emulsifiers (KAO CORPORATION "emulgen 930") which dissolved in 250 ml of distilled water were added at once. Next, 91.6 g of methyl methacrylate was added, it agitated violently for several seconds, and each medicine was mixed well. Subsequently, tert-[ which was melted in 50 ml of distilled water / polymerization initiator ] The butyl hydroperoxide 1.43g and 15.0 g of tetraethylenepentamine were added, and it was made to react at 30 \*\* for 3 hours. Since latex after a reaction was solidified, after light petroleum extracted, unreacted natural rubber, the homopolymer, and the graft copolymer were separated by extracting with 2:1 mixed solvents of acetone and methanol. These checked that it was independent in FT-IR and NMR, respectively.

Embodiments 2-3 (manufacture of modified natural rubber which carried out graft copolymerization)

The deprotein rubber latex (60% of solid content) obtained by deprotein rubber latex (60% of solid content) and the reference example 3 which were obtained by the reference example 2 was used, respectively, and also the graft copolymer was obtained like Embodiment 1.

The comparative example 1 (manufacture of natural rubber which carried out graft copolymerization)

Latex of HA type which came to hand from Guthrie (Malaysia) was condensed to 60% by centrifugal separation after diluting to concentration 30%. Nitrogen content obtained by this used latex (61% of solid content) of natural rubber which is 0.16%, and also a graft copolymer was obtained like Embodiment 1.

The comparative example 2 (manufacture of natural rubber which carried out graft copolymerization)

Latex (61% of solid content) of natural rubber whose nitrogen content is 0.34% which came to hand from Guthrie (Malaysia) was used, and also a graft copolymer was obtained like Embodiment 1.

[0034]About a graft copolymer obtained by each embodiment and a comparative example, it asked for a graft rate and graft efficiency which evaluate a degree of polymerization with a following formula.

[0035]

[Mathematical formula 1]

$$\text{グラフト率} = \frac{\text{グラフト重合したモノマーの重量 (g)}}{\text{主鎖ポリマーの重量 (g)}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{グラフト重合したモノマーの重量 (g)}}{\text{モノマーの全重合重量 (g)}} \times 100$$

[0036] A graft rate and graft efficiency which were obtained are shown in Table 1 with nitrogen content of each used natural rubber.

[0037]

[Table 1]

	窒素含有率 (%)	グラフト率 (%)	グラフト効率 (%)
実施例 1	0.008	33.4	66.2
実施例 2	0.05	32.5	65.4
実施例 3	0.10	26.5	62.7
比較例 1	0.16	22.4	59.1
比較例 2	0.34	21.2	59.4

[0038] Table 1 shows excelling in a graft rate and graft efficiency compared with a comparative example with high nitrogen content in the embodiment in which protein was reduced to 0.10% or less with nitrogen content.

Embodiment 4 (manufacture of natural rubber by which epoxidation was carried out)

300 g of latex (60% of solid content) of the deproteinized natural rubber obtained by the reference example 1 was supplied to 3 mouth flask provided with the stirring rod, the tap funnel, and the capacitor. Subsequently, it added, agitating slowly 5.4 g of the Nonion system emulsifiers (KAO CORPORATION "emulgen 106") which dissolved in 300 ml of distilled water. Next, acetic acid was added, pH was adjusted to neutrality, and 30.6 g of formic acid was added, heating and agitating at 40 \*\*. Heated at 50 \*\*, added 166.8 g of hydrogen peroxide (39% aqueous solution) in 20 minutes, it was made to react at a room temperature after that for 5 hours, and epoxidation rubber was obtained.

Embodiments 5-6 (manufacture of natural rubber by which epoxidation was carried out)

The deprotein rubber latex (60% of solid content) obtained by deprotein rubber latex (60% of solid content) and the reference example 3 which were obtained by the reference example 2 was used, respectively, and also epoxidation rubber was obtained like Embodiment 4.

Comparative example 3 (manufacture of natural rubber by which epoxidation was carried out)

The latex (61% of solid content) of the natural rubber whose nitrogen content is 0.16% which came to hand from Guthrie (Malaysia) was used, and also epoxidation rubber was obtained like Embodiment 1.

Comparative example 4 (manufacture of epoxidation rubber)

The latex (61% of solid content) of the natural rubber whose nitrogen content is 0.34% which came to hand from Guthrie (Malaysia) was used, and also epoxidation rubber was obtained like Embodiment 1.

[0039] The epoxidation rate of the epoxidation rubber obtained by each embodiment and a comparative example was measured using FT-IR and <sup>13</sup>C-NMR. Measurement. [ Chemical Demonstration of the Randomness of Epoxidized Natural Rubber, Br.Polym.J. 1984, 16, 134 (Daveyet al.) ] Therefore, in order to carry out and to measure a rate of reaction, the epoxidation rate of the double bond 3 hours after was measured. The result is shown in Table

2.

[0040]

[Table 2]

	窒素含有率 (%)	エポキシ化率 (%)
実施例 4	0. 0 0 8	3 5. 2
実施例 5	0. 0 5	3 3. 1
実施例 6	0. 1 0	2 8. 6
比較例 3	0. 1 6	2 4. 3
比較例 4	0. 3 4	2 4. 2

[0041]Table 2 shows that an epoxidation rate is high compared with a comparative example with high nitrogen content in the embodiment in which protein was reduced to 0.10% or less with nitrogen content.

[0042]

[Effect of the Invention]Since according to modified natural rubber of this invention, and a manufacturing method for the same protein uses 0.10 or less weight % of natural rubber with nitrogen content and property modification, such as graft copolymerization and epoxidation, is performed, it is effective in the modification effect which has high property modification efficiency, therefore was excellent being acquired. Since protein is removed substantially, the modified natural rubber of this invention is useful also as a measure against allergy.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329702

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 C 19/00	M F Y			
19/06	M G D			

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-121636	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成5年(1993)5月24日	(71) 出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
		(72) 発明者	田中 康之 東京都八王子市打越町1481-184
		(72) 発明者	市川 直哉 兵庫県明石市魚住町清水41番地の1 住友 ゴム魚住寮
		(74) 代理人	弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質天然ゴムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】天然ゴム中の蛋白質を窒素含有率において0.10重量%以下まで除去した後、この天然ゴムを改質して得られる改質天然ゴムである。改質にはグラフト共重合、エポキシ化などが含まれる。

【効果】高い改質効率を有するので、すぐれた改質効果を示し、またアレルギー対策としても有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】改質された天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.10重量%以下であることを特徴とする改質天然ゴム。

【請求項2】改質された天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.05重量%以下であることを特徴とする改質天然ゴム。

【請求項3】改質された天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.02重量%以下であることを特徴とする改質天然ゴム。

【請求項4】改質された天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が、赤外線吸収スペクトルにおいて $3280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が認められない程度まで除去されていることを特徴とする改質天然ゴム。

【請求項5】不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合した天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.10重量%以下であることを特徴とするグラフト共重合天然ゴム。

【請求項6】エポキシ化された天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.10重量%以下であることを特徴とするグラフト共重合天然ゴム。

【請求項7】天然ゴムラテックス中の蛋白質を、窒素含有率において0.10重量%以下となるまで除去した後、この天然ゴムを改質することを特徴とする改質天然ゴムの製造方法。

【請求項8】天然ゴムラテックス中の蛋白質を、窒素含有率において0.10重量%以下となるまで除去した後、この天然ゴムに不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合させることを特徴とするグラフト共重合天然ゴムの製造方法。

【請求項9】天然ゴムラテックス中の蛋白質を、窒素含有率において0.10重量%以下となるまで除去した後、この天然ゴムをエポキシ化することを特徴とするエポキシ化天然ゴムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、実質的に蛋白質を含有しない脱蛋白天然ゴムを用いた改質天然ゴムおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来より、天然ゴムは、自動車用タイヤ、ベルト、接着剤などの工業用品から手袋などの家庭用品まで幅広く利用されている。天然ゴムは加硫ゴムとして優れた機械的性質を有するほか、合成ゴムと比較して格段に優れた生ゴム強度（グリーンストレングス）を有している。そのため、天然ゴムは混練、シーティングおよび各種成形工程における加工性に優れている。また、ラテックスにおいても凝固時のゲル強度が大きいので、皮膜成形が容易で

あるため、コンドーム、手術用手袋や各種カテーテルなど各種製品として製造供給されてきた。

【0003】しかし、天然ゴムは、ガス透過性に優れるブチルゴムや耐油性に優れるニトリルゴムのような特殊な性質を有する合成ゴムとは競合できない。そのため、天然ゴムの有する機械的性質や皮膜形成能などの優れた特性を保持したまま、他のゴム特性を付与するために天然ゴムの改質が行われてきた。改質としては、不飽和結合を有する有機化合物のグラフト共重合、エポキシ化などが知られている。不飽和結合を有する有機化合物のグラフト共重合には、メタクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル等がモノマーとして使用されており、とくに天然ゴムにメタクリル酸メチルをグラフト共重合したものは「MGラテックス」として市販されている。

【0004】天然ゴムに対するこれらの改質は、コスト、取扱いの容易さなどから、一般に界面活性剤で安定化したラテックス状態で行われるが、場合により固形ゴム、ゴム溶液中などでも行われる。しかし、通常の天然ゴムラテックス中には、蛋白質などの非ゴム成分が5%程度存在する。また、市販の濃縮ラテックスにも約3%の非ゴム成分が存在する。そのため、これらの非ゴム成分、とくに蛋白質が天然ゴムの改質を阻害する原因となり、例えばグラフト共重合の場合には、グラフト率およびグラフト効率が低下し、高い改質効果が得られないという問題がある。

【0005】一方、近時、天然ゴム製品を使用した手術用手袋や各種カテーテル、麻酔用マスク等の医療用具が原因で患者が呼吸困難、アナフィラキシー様症状（血管性浮腫、じんましん、虚脱、チアノーゼ等）を起こすことが米国で報告された。また、アレルギーの既往症をもつ女性が天然ゴムからつくった家庭用ゴム手袋を使用した際、手の痛み、じんましん、眼の周囲の血管性浮腫が現れた等の症例も報告されている。

【0006】その原因としては、天然ゴム中の蛋白質であろうと推測されている。そのため、天然ゴム製品中の蛋白質量を除去することが求められている。このような問題は天然ゴム製品だけでなく、これを改質した改質ゴムにおいても生じうるものである。さらに、天然ゴムには、天然物に特有の産地、産出時期等の違いにより原料特性が安定しないと言う欠点があった。その原因となっているのは非ゴム成分であるため、非ゴム成分を除去することにより、加硫特性の不安定さがなくなり、合成ゴムと同様に品質が安定した原料ゴムとなり、改質天然ゴムの機械特性の精度向上に役立つ。

【0007】脱蛋白処理を施した天然ゴムとしては、クレープH、クレープG、クレープCDなどが実際に市販されている。一般に、天然ゴムの蛋白質含有量は通常ケールダール法によって決定される窒素含有率の6.3倍量で表されてきた。本発明者らが調査したところによると、新鮮な天然ゴムラテックス（フィールドラテック

ス)の窒素含有率は約0.5-0.8重量%、市販の精製ラテックスおよび生ゴム(スモークドシートゴム)では約0.3重量%以上である。また、従来の脱蛋白天然ゴムでは、蛋白質含有量は大幅に低下しているものの、最も蛋白質含有量が少ないクレプCDでも窒素含有率は約0.11重量%であり、脱蛋白は完全ではなく、そのため改質の効率を高めることができず、またアレルギー対策としても不十分な材料であった。

【0008】本発明の主たる目的は、高効率で改質された改質天然ゴムおよびその製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、アレルギーを起こさない改質天然ゴムおよびその製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段および作用】上記課題を達成するための本発明の改質天然ゴムは、天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.10重量%以下まで除去された天然ゴムを改質したものである。また、本発明の改質天然ゴムの製造方法は、天然ゴムラテックス中の蛋白質を、窒素含有率において0.10重量%以下となるまで除去した後、この天然ゴムを改質すること特徴とする。

【0010】このように、窒素含有率が0.10重量%以下まで脱蛋白処理された天然ゴムを使用することにより、天然ゴムの改質を効率よく行うことが可能となり、高い改質効果が得られる。本発明の改質天然ゴムには、上記のように脱蛋白した天然ゴムに不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合させたもの、エポキシ化を行ったものが含まれる。

【0011】また、改質する天然ゴムは、蛋白質量が窒素含有率で0.05重量%以下であるのがより好ましく、とくに0.02重量%以下が好ましい。一般に、天然ゴムは、分子量がそれぞれ100万~250万の高分子量成分と10万~20万の低分子量成分との混合体であることが知られている。高分子量成分は、低分子量成分が天然ゴムに含まれているアブノーマル基(主にペプチド分子)を介して相互に結合し分枝したものと推測されている。本来の生合成で生成したと考えられる低分子量ゴムの分子量を仮に10万としたとき、この低分子量ゴム1分子に、分子間結合に介在するペプチド分子が1分子即ち窒素原子(原子量14)が1原子結合したときの窒素含量は0.014%である。この量に相当する窒素は除去されずに残ると考えられる。したがって、不可避免的に約0.02%程度以下の窒素含量は残存するため、窒素含有率が0.02%以下のレベルまで除去された天然ゴムは、ほぼ完全に蛋白質が除去されていると判断される。

【0012】また、本発明において、ほぼ完全に脱蛋白された天然ゴムは、赤外線吸収スペクトルにおいてポリペプチドに特有な3280cm<sup>-1</sup>の吸収が認められないものである。従って、蛋白質が除去されたことをより正確

に確認するためには、赤外線吸収スペクトルによる分析手法の採用が望ましい。本発明における脱蛋白された天然ゴムとしては、先に本出願人らが提案した脱蛋白天然ゴム(特願平4-208754号および同4-208755号)があげられる。このような脱蛋白天然ゴムは、ラテックスに蛋白質分解酵素またはバクテリアを添加して蛋白質を分解させる方法か、あるいは石鹸などの界面活性剤により繰り返し洗浄する方法により製造することができる。とくに、先に本出願人らが提案した、蛋白質分解酵素と界面活性剤とで同時または順次に処理する方法(特願平4-208756号~同4-208758号)により製造されたものが、より好適に使用される。

【0013】脱蛋白天然ゴムを得るための出発原料となるラテックスは、市販のアンモニア処理ラテックスおよびフィールドラテックスのいずれをも使用することができる。前記蛋白質分解酵素としては、特に限定されず、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの、酵母由来のものいずれでも構わないが、これらの中では細菌由来のプロテアーゼを使用するのが好ましい。

【0014】また、界面活性剤としては、例えば陰イオン性界面活性剤および/または非イオン性界面活性剤が使用可能である。陰イオン界面活性剤には、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系などの界面活性剤がある。また、非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系などが好適に使用される。

【0015】蛋白質分解酵素で天然ゴムラテックス中の蛋白質を分解させるには、蛋白質分解酵素をフィールドラテックスまたはアンモニア処理ラテックスに約10~0.001重量%の割合で添加するのがよい。酵素による処理時間としては特に限定されないが、数分から1週間程度処理を行うことが好ましい。また、ラテックスは攪拌しても良いし、静置でもかまわない。また、必要に応じて温度調節を行っても良く、適当な温度としては、5℃~90℃、好ましくは20℃~60℃ある。処理温度が90℃を超えると酵素の失活が早く、5℃未満では酵素の反応が進行し難くなる。

【0016】界面活性剤によるラテックス粒子の洗浄方法としては、例えば酵素処理を完了したラテックスに界面活性剤を添加し遠心分離する方法が好適に採用できる。その際、界面活性剤はラテックスに対して0.001~10重量%の範囲で添加するのが適当である。また、遠心分離に代えて、ラテックス粒子を凝集させて分離する洗浄方法を採用することもできる。遠心分離は1回ないし数回行えばよい。また、天然ゴムを洗浄する際に、合成ゴムまたは合成ゴムラテックスを組み合わせて用いることもできる。

【0017】本発明における改質天然ゴムのうち、不飽

和結合を有する有機化合物をグラフト共重合させたグラフト共重合体は、不飽和結合を有する有機化合物を脱蛋白天然ゴムのラテックスに加え、適当な重合開始剤を加えて反応させることにより得られる。不飽和結合を有する有機化合物としては、例えばメタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸やアクリル酸またはその誘導体、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、アクリルアミド、ビニルピロリドン等のグラフト共重合可能なモノマーがあげられる。不飽和結合を有する有機化合物のラテックスへの添加に際しては、あらかじめラテックス中に乳化剤を加えておくか、あるいは不飽和結合を有する有機化合物を乳化した後、ラテックスに加える。乳化剤としては、とくに限定されないが、ノニオン系の界面活性剤が好適に使用される。

【0018】不飽和結合を有する有機化合物の添加量は、通常、脱蛋白天然ゴム100重量部に対して5~100重量部、好ましくは10~50重量部である。ビニルモノマーの添加量がこの範囲を超えるとホモポリマーの生成が増加してしまいグラフト効率が低下し、逆にこの範囲を下回るときは不飽和結合を有する有機化合物のグラフト量が少なくなり改質効果が小さくなり、いずれも好ましくない。

【0019】重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,2-アゾビスイソブチロチトリル、過硫酸カリウムなどの過酸化物があげられ、とくにレドックス系の重合開始剤を使用するのが重合温度を低減させる上で好ましい。かかるレドックス系の重合開始剤において、過酸化物と組み合わせられる還元剤としては、例えばテトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸などがあげられる。レドックス系の重合開始剤における好ましい組み合わせ例としては、tert-ブチルハイドロパーオキシドとテトラエチレンペンタミン、過酸化水素と $\text{Fe}^{2+}$ 塩、 $\text{K}_2\text{SO}_8\text{O}_8$ と $\text{NaHSO}_3$ などがある。

【0020】重合開始剤の添加量は、不飽和結合を有する有機化合物100モルに対して0.3~10モル%、好ましくは0.5~1モル%である。これらの成分を反応容器に仕込み、30~80℃で2~10時間反応を行わせることにより、グラフト共重合体得られる。使用する脱蛋白された天然ゴムはラテックス状態のものでよく、ゴム溶液や固形ゴムであってもよい。

【0021】かくして得られる脱蛋白天然ゴムのグラフト共重合体は、高いグラフト率（主鎖ポリマーの重量に対するグラフト重合したモノマーの重量の割合をいい、通常15~25%程度）とグラフト効率（モノマーの全重合重量に対するグラフト重合したモノマーの重量の割

合をいい、通常40~60%程度）を有するため、強度を維持したまま接着性などの特性にすぐれ、従って接着材などの用途に好適に使用できる。

【0022】本発明における脱蛋白天然ゴムのエポキシ化は、有機過酸を用いて行われる。有機過酸としては、例えば過安息香酸、過酢酸、過ギ酸、過フタル酸、過プロピオン酸、トリフルオロ過酢酸、過酪酸などがあげられる。これらの有機過酸はラテックスに直接添加してもよいが、有機過酸を形成する2成分をラテックスに加え、生成した有機過酸がラテックス中の天然ゴムと反応させるようにするのが好ましい。例えば、過ギ酸を生成させる場合はギ酸および過酸化水素を順次加えればよい。また、過酢酸の場合には、氷酢酸および過酸化水素を順次加えて反応させればよい。

【0023】有機過酸の添加量は、通常、脱蛋白天然ゴム100重量部に対して10~100重量部、好ましくは20~70重量部である。有機過酸を生成する2成分を加える場合も、生成する有機過酸がこの範囲内にあるように添加量を調整する。有機過酸の添加量が前記範囲を超える場合は副反応などにより物性の低下が大きくなり、逆に前記範囲を下回る場合は改質効果が小さくなり、いずれも好ましくない。

【0024】ラテックスにこれらの有機過酸またはその反応成分を加えるに先立って、ラテックスには、ノニオン系などの乳化剤を加え、かつラテックスのpHを中性付近である約5~7に保って安定化しておくのが好ましい。エポキシ化反応は、通常、温度30~60℃で3~10時間反応させることによって行われる。

【0025】使用する脱蛋白天然ゴムは、前記グラフト化と同様に、ラテックス状態のものでよく、ゴム溶液や固形ゴムで行うこともできる。かくして得られる脱蛋白天然ゴムのエポキシ化物は、高いエポキシ化率（不飽和結合のエポキシ基への変換率をいい、通常50~70%程度）を有するため、強度を維持したまま耐油性、耐ガス透過性などの特性にすぐれ、従ってホース、タイヤのインナーライナーなどの用途に好適に使用できる。

【0026】

【実施例】以下、参考例および実施例をあげて本発明の改質天然ゴムを説明する。

参考例1

蛋白分解酵素としてノボルディスクバイオインダストリー（株）のアルカラーゼ2.0M、天然ゴムラテックスはソクテック社（マレーシア）の固形ゴム分60.2%のものを使用した。

【0027】天然ゴムラテックス15mlを200mlの蒸留水で希釈し、0.12%のナフテン酸ソーダで安定化した。リン酸二水素ナトリウムを添加してpHを9.2に調製した。アルカラーゼ2.0Mを0.78gを10mlの蒸留水に分散させた後、前記希釈天然ゴムラテックスに加えた。さらに、pHを9.2に再調整し



た後、37℃で24時間維持した。酵素処理を完了したラテックスにノニオン系界面活性剤である「エマルゲン810」（花王株式会社製の商品名）を1%の濃度で添加し、11,000rpmで30分間遠心分離した。生じたクリーム状留分を1%の「エマルゲン810」（前出）を含む蒸留水200mlに再分散させ、再度遠心分離した。この作業を3回繰り返した後、クリームの分散液の所定量を蒸留水に分散して脱蛋白ゴムラテックスを得た。

【0028】脱蛋白ゴムラテックスをガラス板上に流延し、室温で乾燥させ、得られたフィルムを減圧下室温で乾燥した。得られたフィルムの窒素含有率をRRI M試験法（Rubber Research Institute of Malaysia(1973). 'SMR Bulletin No.7'）によって分析した。また、赤外線吸収スペクトルは、KBrディスク上にフィルムを成形しJASCO 5300フーリエ変換赤外線分光器によって吸光度を測定した。

【0029】その結果、得られた固形ゴムの窒素含有率は0.008%以下であり、また3320cm<sup>-1</sup>の短鎖ペプチドあるいはアミノ酸の吸収は存在するが3280cm<sup>-1</sup>の高分子ポリペプチドの吸収は検出できなかった。

#### 参考例2

天然ゴムラテックスにはガスリー社（マレーシア）の高アンモニアタイプの市販ラテックスを使用した。固形ゴム分62.0%であった。

【0030】0.12%のナフテン酸ソーダ水溶液で上記天然ゴムラテックスを固形ゴム分が10重量%になるよう希釈した。燐酸二水素ナトリウムを添加してpHを9.2に調製した上、アルカラーゼ2.0Mをゴム分10gに対して0.87gの割合で加えた。さらに、pHを9.2に再調製した後、37℃で24時間維持した。

【0031】酵素処理を完了したラテックスにノニオン系界面活性剤である「エマルゲン810」（前出）の1%水溶液を加えてゴム分濃度を8%に調整し、11,000rpmで30分間遠心分離した。生じたクリーム状留分を「エマルゲン810」（前出）の1%水溶液で分散させ、ゴム分濃度が約8%になるように調整した上で再度遠心分離をした。さらに遠心分離操作を一度繰り返した後、得られたクリームを蒸留水に分散し固形ゴム分60%の脱蛋白ゴムラテックスを調製した。

【0032】このラテックスから得られた生ゴムの窒素量は0.05%であり、その赤外線吸収スペクトルには3320cm<sup>-1</sup>の吸収は存在するが3280cm<sup>-1</sup>の吸収は認められなかった。

#### 参考例3

参考例2と同様にして、酵素処理を完了したラテックスにノニオン系界面活性剤である「エマルゲン810」（前出）の1%水溶液を加えてゴム濃度を8%に調整

し、11000rpmで30分間遠心分離した。得られたクリームを蒸留水に分散し、固形ゴム分60%の脱蛋白ゴムラテックスを調製した。

【0033】このラテックスから得られた生ゴムの窒素量は0.1%であり、その赤外線吸収スペクトルには3320cm<sup>-1</sup>の吸収は存在するが3280cm<sup>-1</sup>の吸収は認められなかった。

#### 実施例1（グラフト共重合した天然ゴムの製造）

10 攪拌棒、滴下漏斗、窒素導入管およびコンデンサーを備えた4つ口フラスコに参考例1で得た脱蛋白天然ゴムのラテックス（固形分60%）300gを投入し、窒素雰囲気下でゆっくりと攪拌しながら、蒸留水250mlに溶解したノニオン系乳化剤（花王株式会社製の「エマルゲン930」）0.92gを一度に加えた。次に、メタクリル酸メチル91.6gを加え、数秒間激しく攪拌してそれぞれの薬品をよく混合させた。ついで、蒸留水50mlに溶かした重合開始剤tert-ブチルハイドロパーオキシサイド1.43gとテトラエチレンペンタミン15.0gとを加え、30℃で3時間反応させた。反応後のラテックスは凝固していたので、石油エーテルで抽出を行った後、アセトンとメタノールの2:1混合溶媒で抽出することにより、未反応天然ゴム、ホモポリマーおよびグラフト共重合体を分離した。これらはFT-IR, NMRでそれぞれ単独であることを確認した。

#### 実施例2～3（グラフト共重合した改質天然ゴムの製造）

参考例2で得た脱蛋白ゴムラテックス（固形分60%）および参考例3で得た脱蛋白ゴムラテックス（固形分60%）をそれぞれ使用したほかは、実施例1と同様にしてグラフト共重合体を得た。

#### 比較例1（グラフト共重合した天然ゴムの製造）

30 ガスリー社（マレーシア）から入手したHAタイプのラテックスを30%濃度に希釈後、遠心分離により60%に濃縮した。これによって得られた窒素含有率が0.16%である天然ゴムのラテックス（固形分61%）を使用したほかは、実施例1と同様にしてグラフト共重合体を得た。

#### 比較例2（グラフト共重合した天然ゴムの製造）

40 ガスリー社（マレーシア）から入手した、窒素含有率が0.34%である天然ゴムのラテックス（固形分61%）を使用したほかは、実施例1と同様にしてグラフト共重合体を得た。

【0034】各実施例および比較例で得たグラフト共重合体について、重合度を評価するグラフト率およびグラフト効率を次式で求めた。

【0035】

【数1】

$$\text{グラフト率} = \frac{\text{グラフト重合したモノマーの重量 (g)}}{\text{主鎖ポリマーの重量 (g)}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{グラフト重合したモノマーの重量 (g)}}{\text{モノマーの全重合重量 (g)}} \times 100$$

【0036】得られたグラフト率およびグラフト効率を、使用した各天然ゴムの窒素含有率と共に表1に示す。

\*【0037】

【表1】

\*

	窒素含有率 (%)	グラフト率 (%)	グラフト効率 (%)
実施例1	0.008	33.4	66.2
実施例2	0.05	32.5	65.4
実施例3	0.10	26.5	62.7
比較例1	0.16	22.4	59.1
比較例2	0.34	21.2	59.4

【0038】表1から、蛋白質が窒素含有率で0.10%以下に低減された実施例では、窒素含有率が高い比較例に比べて、グラフト率およびグラフト効率に優れていることがわかる。

実施例4（エポキシ化された天然ゴムの製造）  
攪拌棒、滴下漏斗およびコンデンサーを備えた3つ口フラスコに参考例1で得た脱蛋白天然ゴムのラテックス（固形分60%）300gを投入した。ついで、蒸留水300mlに溶解したノニオン系乳化剤（花王株式会社製の「エマルゲン106」）5.4gをゆっくりと攪拌しながら加えた。次に、酢酸を加えて、pHを中性に調整し、40℃に加熱し、攪拌しながら30.6gのギ酸を加えた。さらに、50℃に加熱し、20分で166.8gの過酸化水素（39%水溶液）を加え、その後室温で5時間反応させてエポキシ化ゴムを得た。

実施例5～6（エポキシ化された天然ゴムの製造）  
参考例2で得た脱蛋白ゴムラテックス（固形分60%）および参考例3で得た脱蛋白ゴムラテックス（固形分60%）をそれぞれ使用したほかは、実施例4と同様にしてエポキシ化ゴムを得た。

比較例3（エポキシ化された天然ゴムの製造）  
ガスリー社（マレーシア）から入手した、窒素含有率が0.16%である天然ゴムのラテックス（固形分61%）を使用したほかは、実施例1と同様にしてエポキシ化ゴムを得た。

比較例4（エポキシ化ゴムの製造）  
ガスリー社（マレーシア）から入手した、窒素含有率が0.34%である天然ゴムのラテックス（固形分61%）を使用したほかは、実施例1と同様にしてエポキシ化ゴムを得た。

※

【0039】各実施例および比較例で得られたエポキシ化ゴムのエポキシ化率は、FT-IR, <sup>13</sup>C-NMRを用いて測定した。測定はChemical Demonstration of the Randomness of Epoxidized Natural Rubber, Br. Polym. J. 1984, 16, 134 (Davey et al.) に従って行い、かつ反応速度を比較するために、3時間後の二重結合のエポキシ化率を測定した。その結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

	窒素含有率 (%)	エポキシ化率 (%)
実施例4	0.008	35.2
実施例5	0.05	33.1
実施例6	0.10	28.6
比較例3	0.16	24.3
比較例4	0.34	24.2

【0041】表2から、蛋白質が窒素含有率で0.10%以下に低減された実施例では、窒素含有率が高い比較例に比べて、エポキシ化率が高いことがわかる。

【0042】

【発明の効果】本発明の改質天然ゴムおよびその製造方法によれば、蛋白質が窒素含有率で0.10重量%以下の天然ゴムを使用して、グラフト共重合、エポキシ化などの改質を行ったものであるため、高い改質効率を有し、従って優れた改質効果が得られるという効果がある。また、本発明の改質天然ゴムは蛋白質が実質的に除去されているので、アレルギー対策としても有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 榎 俊明  
兵庫県加古川市尾上町養田1314番地の1

(72)発明者 日置 祐一  
和歌山県和歌山市六十谷1293-7  
(72)発明者 林 正治  
和歌山県和歌山市榎原133-5